

50

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Int. Cl.:

C 07 c, 123/00

A 01 n, 9/20

C 07 c, 149/42

Deutsche Kl.:

12 o, 22

45 l, 9/20

Behörden

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 259 221

Aktenzeichen: P 22 59 221.8

Anmeldetag: 4. Dezember 1972

Offenlegungstag: 20. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

51

Unionspriorität

52

Datum:

7. Dezember 1971

53

Land:

Schweiz

54

Aktenzeichen:

17792-71

54

Bezeichnung:

Phenylformamidine zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Pissiotas, Georg, Dr., 7850 Lörrach;
Dürr, Dieter, Dr., Bottmingen; Rohr, Otto, Dr., Therwil (Schweiz)

BEST AVAILABLE COPY

DT 2259221

5-7887/+

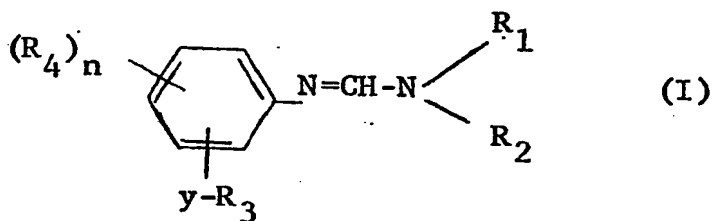
Deutschland

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Aesmann
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Kolzbauer
Dr. F. Zumstein jun.
Patentanwälte
8 München 2, Bräuhausstraße 4/III

Phenylformamidine zur Beeinflussung des
Pflanzenwachstums

Die vorliegende Erfindung betrifft Phenylformamidine, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie pflanzenbeeinflussende Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoffe zusammen mit Trägerstoffen enthalten.

Die Phenylformamidine vorliegender Erfindung entsprechen der Formel I



wobei mögliche Additionssalze mit anorganischen oder organischen Säuren mit eingeschlossen sind, und worin y Sauerstoff oder Schwefel,

R₁ einen Alkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen

R₂ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen,

-2-

2259221

R₃ einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Chlor- oder Bromatome substituierten Alkenylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkynylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest darstellt, der unsubstituiert ist oder einen oder mehrere der Substituenten Halogen, Alkyl mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit maximal 4 Kohlenstoffatomen enthält,

R₄ einen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest oder ein Halogenatom oder die CF₃-Gruppe bedeuten, und worin n die Zahl 0, 1 oder 2 darstellt.

Als mögliche Additionssalze kommen vorzugsweise solche stärkerer anorganischer oder organischer Säuren in Frage. Als Beispiele seien genannt:

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Fluorborsäure (HBF₄), Perchlorsäure, Methyl- oder Aethylschwefelsäure, Methyl- oder Aethylsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, α -Chlorpropionsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Dichlorbenzoesäure.

Der Kohlenwasserstoffteil eines Alkyl- oder Alkoxyrestes mit maximal 4 Kohlenstoffatomen bedeutet wahlweise Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec. Butyl oder tert. Butyl.

Unter einem Halogenatom werden Fluor, Chlor, Brom oder Jod verstanden.

Als Beispiele für gegebenenfalls ein oder zwei Chlor-bzw. Bromatome enthaltende Alkenylreste mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen seien Allyl, Methallyl, Crotyl, β -Chlorallyl, γ -Chlorallyl, β -Bromallyl, γ -Bromallyl, Chlorcrotyl, 2,3-Dichlorallyl,

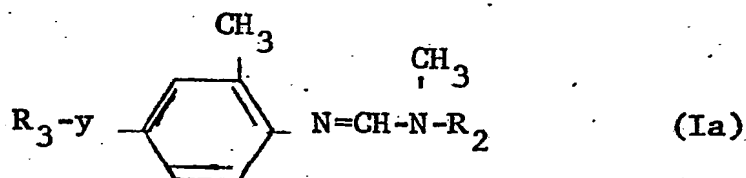
309825/1171

1,2-Dichlorvinyl oder 2,3-Dibromallyl genannt.

Als Alkynylreste kommen in erster Linie Propyl und Isobutynyl in Frage.

Substituierte Benzylreste, wie sie für R_3 angegeben werden, enthalten bevorzugt ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy.

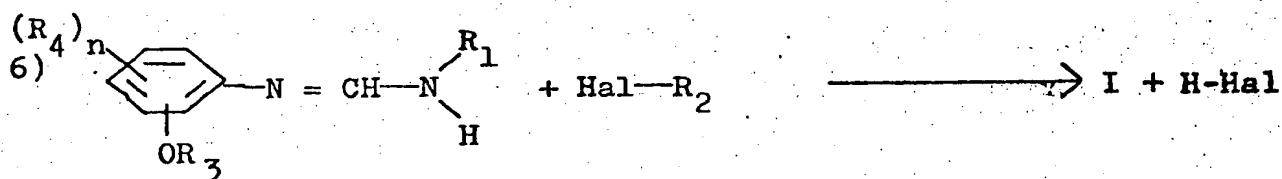
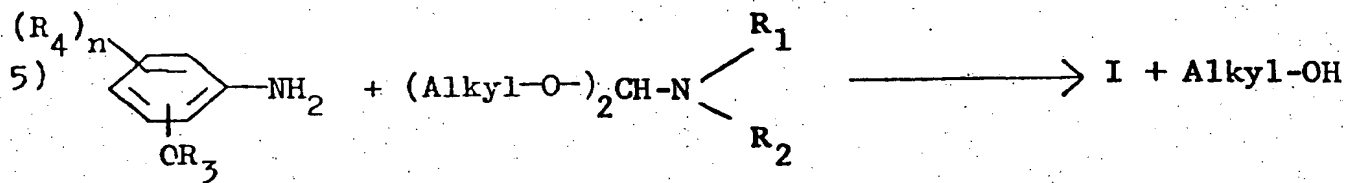
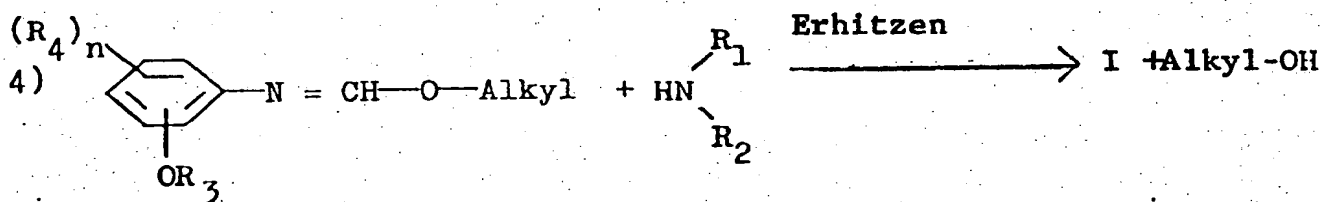
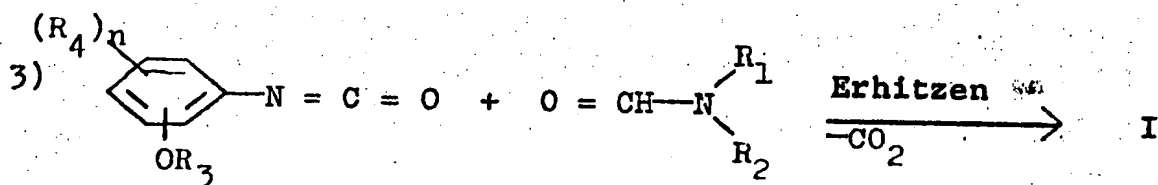
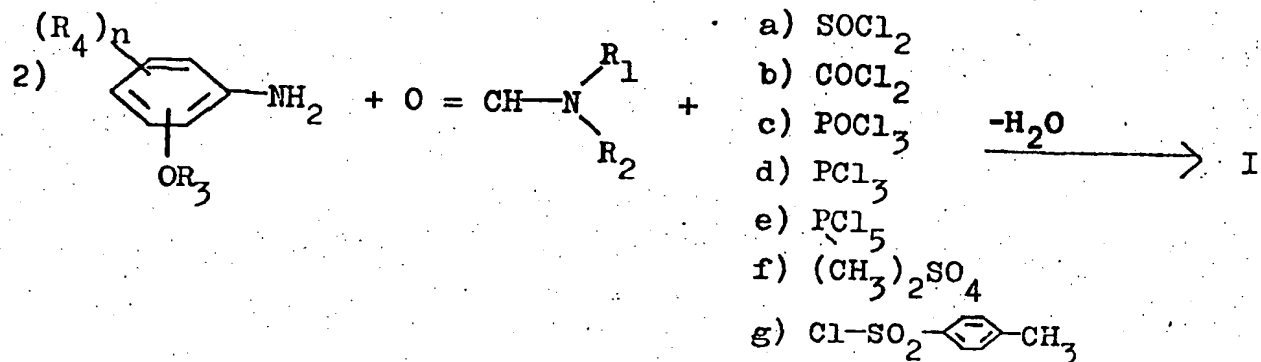
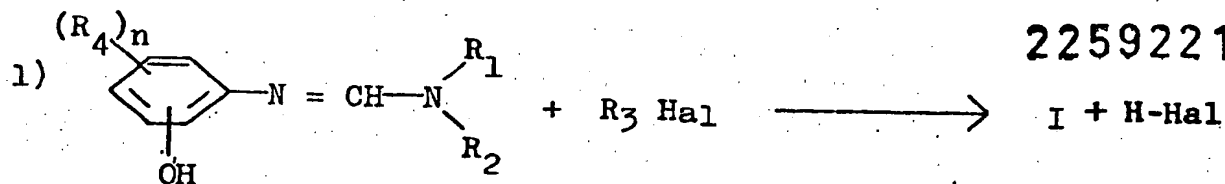
Eine bevorzugte Untergruppe unter den Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Formel Ia



sowie ihre möglichen Additionssalze, worin y Sauerstoff oder Schwefel ist, R_2 Wasserstoff oder einen Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl- oder n-Butylreste bedeutet und R_3 einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Chloratome substituierten Alkenylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest darstellt, der unsubstituiert oder durch Chlor und/oder Methyl substituiert ist.

Die Verbindungen der Formel I können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie durch die folgenden Schemata wiedergegeben sind:

2259221



In den obigen Schemata haben R_1 bis R_4 und n die für die Formel I

309825/1171

angegebene Bedeutung, Alkyl steht für C_1 - C_4 Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Aethyl und Hal für Chlor oder Brom.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine breite biozide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von verschiedenartigen pflanzlichen und tierischen Schädlingen, so z.B. als Bakterizide, Virizide, Insektizide, Akarizide, Molluskizide und Anthelminthika eingesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel I zeigen aber insbesondere herbizide Eigenschaften und sind zur Bekämpfung von grasartigen und breitblättrigen Unkräutern in verschiedenen Kulturpflanzungen geeignet. In hohen Konzentrationen angewendet, wirken die neuen Verbindungen als Totalherbizide, in niederen dagegen als selektive Herbizide. Von den Wirkstoffen der Formel I werden bekämpfbare und tiefwurzelnde Unkrautarten mit gutem Erfolg im Wachstum geschädigt oder vernichtet. Die Applikation der neuen Wirkstoffe kann vor dem Auflaufen (preemergence), bevorzugt aber nach dem Auflaufen (postemergence) der Pflanzen erfolgen, wobei eine sehr gute Kontaktwirkung erzielt wird. So können Ackerunkräuter, wie z.B. Hirsearten (*Panicum* spp.), Senfarten (*Sinapis* spp.), Gänsefussarten (*Chenopodicea*), Ackerfuchsschwanz (*Alopecurus* spp.) und andere Fuchsschwanzarten, z.B. *Amaranthus* spp., Gräser wie *Lolium* spp., Korbblütler wie *Taraxacum* spp. und Kamillearten (*Matricaria* spp.) vernichtet oder im Wachstum behindert werden, ohne dass an Nutzpflanzen wie Getreide, Mais, Reis, Baumwolle, Soyabohnen oder Zuckerrüben Schäden hervorgerufen werden. Die Aufwandmengen sind verschieden und vom Applikationszeitpunkt abhängig und liegen zwischen 0,1 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar. Die übliche Fruchtfolge kann bei Anwendung der neuen Wirkstoffe ohne Beeinträchtigung erfolgen.

2259221

Bemerkenswert ist die Fähigkeit der neuen Verbindungen, mit Herbiziden anderer chemischer Stoffklassen eine mehr als additive Verbesserung der Wirkung im Sinne eines Synergismus zu erzielen. Mischungspartner dieser Art sind z.B. Triazine wie Halogen-diamino-s-triazine, Alkoxy- und Alkylthio-diamino-s-triazine, Triazole, Diazine wie Uracile, ferner aliphatische Carbonsäuren und Halogencarbonsäuren, halogenierte Benzoesäuren und Phenyllessigsäuren, Aryloxyalkancarbonsäuren, Hydrazide, Amide, Nitrile, Ester solcher Carbonsäuren, Carbaminsäure- und Thiocarbaminsäureester, Phenylharnstoffe.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit geeigneten Trägern und/oder Zuschlagstoffen eingesetzt werden. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z.B. natürlichen oder regenerierten Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Verdickungs-, Binde- und/oder Düngemitteln.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel (I) zu Stäubemitteln, Emulsionskonzentraten, Granulaten, Dispersionen, Sprays, zu Lösungen oder Aufschlämmungen in üblicher Formulierung, die in der Applikationstechnik zum Allgemeinwissen gehört, verarbeitet werden.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen von Wirkstoffen der Formel I mit den geeigneten Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Dispergier- oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

309825/1171

festе Aufarbeitungsformen: Stäubemittel, Streumittel,
Granulate, Umhüllungsgranulate,
Imprägnierungsgranulate und
Homogengranulate

flüssige Aufarbeitungsformen:

a) in Wasser dispergierbare

Wirkstoffkonzentrate: Spritzpulver (wetable powers),
Pasten, Emulsionen;

b) Lösungen

Zur Herstellung fester Aufarbeitungsformen (Stäubemittel Streumittel) werden die Wirkstoffe mit festen Trägerstoffen vermischt. Als Trägerstoffe kommen zum Beispiel Kaolin, Talkum, Bolus, Löss, Kreide, Kalkstein, Kalkgries, Ataclay, Dolomit, Diatomeenerde, gefällte Kieselsäure, Erdalkalisilikate, Natrium- und Kaliumaluminiumsilikate (Feldspäte und Glimmer), Calcium- und Magnesiumsulfate, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, gemahlene pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrindenmehl, Holzmehl, Nussschalenmehl, Cellulosenpulver, Rückstände von Pflanzenextraktionen, Aktivkohle etc., je für sich oder als Mischungen untereinander in Frage.

Granulate lassen sich sehr einfach herstellen, indem man einen Wirkstoff der Formel I in einem organischen Lösungsmittel löst und die so erhaltene Lösung auf ein granuliertes Mineral, z.B. Attapulgit, SiO_2 , Granicalcium, Bentonit usw. aufbringt und dann das organische Lösungsmittel wieder verdampft.

Es können auch Polymerengranulate dadurch hergestellt werden, dass die Wirkstoffe der Formel I mit polymerisierbaren

2259221

Verbindungen vermischt werden (Harnstoff/Formaldehyd; Dicyandiamid-Formaldehyd; Melamin/Formaldehyd oder andere), worauf eine schonende Polymerisation durchgeführt wird, von der die Aktivsubstanz unberührt bleiben, und wobei noch während der Gebildung die Granulierung vorgenommen wird. Günstiger ist es, fertige, poröse Polymerengranulate (Harnstoff/Formaldehyd, Polyacrylnitril, Polyester und andere) mit bestimmter Oberfläche und günstigem, voraus bestimmbarem Adsorptions-/Desorptionsverhältnis mit den Wirkstoffen z.B. in Form ihrer Lösungen (in einem niedrig siedenden Lösungsmittel) zu imprägnieren und das Lösungsmittel zu entfernen. Derartige Polymerengranulate können in Form von Mikrogranulaten mit Hilfe von Zerstäubern ausgebracht werden. Das Zerstäuben kann über ausgedehnte Flächen von Nutzpflanzenkulturen mit Hilfe von Flugzeugen durchgeführt werden.

Granulate sind auch durch Kompaktieren des Trägermaterials mit den Wirk- und Zusatzstoffen und anschliessendem Zerkleinern erhältlich.

Diesen Gemischen können ferner den Wirkstoff stabilisierende Zusätze und/oder nichtionische, anionaktive und kationaktive Stoffe zugegeben werden, die beispielsweise die Haftfestigkeit der Wirkstoffe auf Pflanzen und Pflanzenteile verbessern (Haft- und Klebemittel) und/oder eine bessere Benetzbarkeit (Netzmittel) sowie Dispergierbarkeit (Dispergatoren) gewährleisten.

Beispielsweise kommen folgende Stoffe in Frage: Olein/Kalk-Mischung, Cellulosederivate (Methylcellulose, Carboxymethylcellulose), Hydroxyäthylenglykoläther von Mono- und Dialkylphenolen mit 5-15 Äthylenoxidresten pro Molekül und 8-9 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Ligninsulfonsäure, deren Alkali- und Erdalkalisalze, Polyäthylenglykoläther (Carbowachs), Fettalkoholpolyglykoläther mit 5-20 Äthylen-

309825/1171

2259221

oxidresten pro Molekül und 8-18 Kohlenstoffatomen im Fettalkoholteil, Kondensationsprodukte von Äthylenoxid, Propylenoxid, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole, Kondensationsprodukte von Harnstoff/Formaldehyd sowie Latex-Produkte.

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate, d.h. Spritzpulver (wetable powders), Pasten und Emulsionskonzentrate stellen Mittel dar, die mit Wasser auf jede gewünschte Konzentration verdünnt werden können. Sie bestehen aus Wirkstoff, Trägerstoff, gegebenenfalls den Wirkstoff stabilisierenden Zusätzen, oberflächenaktiven Substanzen und Antischaummitteln und gegebenenfalls Lösungsmitteln.

Die Spritzpulver (wetable powders) und Pasten werden erhalten, indem man die Wirkstoffe mit Dispergiermitteln und pulverförmigen Trägerstoffen in geeigneten Vorrichtungen bis zur Homogenität vermischt und vermahlt. Als Trägerstoffe kommen beispielsweise die vorstehend für die festen Aufarbeitungsformen erwähnten in Frage. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Trägerstoffe zu verwenden. Als Dispergatoren können beispielsweise verwendet werden: Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und sulfonierten Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd sowie Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze von Ligninsulfonsäure, weiter Alkylarylsulfonate, Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Fettalkoholsulfate, wie Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole und Salze von sulfatierten Fettalkoholglykoläthern, das Natriumsalz von Oleylmethyltaurid, tertiäre Äthylenglykole, Dialkyldilaurylammoniumchlorid und fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze.

Als Antischaummittel kommen zum Beispiel Silicone in Frage.

Die Wirkstoffe werden mit den oben aufgeführten Zusätzen so vermischt, vermahlen, gesiebt und passiert, dass bei den Spritzpulvern der feste Anteil eine Korngrösse von 0,02 bis 0,04 und bei den Pasten von 0,03 mm nicht überschreitet. Zur Herstellung von Emulsionskonzentraten und Pasten werden Dispergiermittel, wie sie in den vorangehenden Abschnitten aufgeführt wurden, organische Lösungsmittel und Wasser verwendet. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Alkohole, Benzol, Xylole, Toluol, Dimethylsulfoxid und im Bereich von 120 bis 350°C siedende Mineralölfractionen in Frage. Die Lösungsmittel müssen praktisch geruchlos, nicht phytotoxisch und den Wirkstoffen gegenüber inert sein.

Ferner können die erfindungsgemässen Mittel in Form von Lösungen angewendet werden. Hierzu wird der Wirkstoff bzw. werden mehrere Wirkstoffe der allgemeinen Formel I in geeigneten organischen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen oder Wasser gelöst. Als organische Lösungsmittel können aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, deren chlorierte Derivate, Alkylnaphthaline, Mineralöle allein oder als Mischung untereinander verwendet werden.

Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 95%, dabei ist zu erwähnen, dass bei der Applikation aus dem Flugzeug oder mittels anderer geeigneter Applikationsgeräte Konzentrationen bis zu 99,5% oder sogar reiner

-44-
Wirkstoff eingesetzt werden können.

2259221

Die Wirkstoffe der Formel I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

Stäubemittel: Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile Wirkstoff
 95 Teile Talkum;
- b) 2 Teile Wirkstoff
 1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
 97 Teile Talkum

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen.

Granulat: Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff
- 0,25 Teile Epichlorhydrin,
- 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
- 3,50 Teile Polyäthylenglykol
- 91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3 - 0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend das Aceton im Vakuum verdampft.

Spritzpulver: Zur Herstellung eines a) 40%igen, b) und c) 25%igen d) 10 %igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

2259221

- a) 40 Teile Wirkstoff
5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
54 Teile Kieselsäure;
- b) 25 Teile Wirkstoff
4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
19,5 Teile Kieselsäure,
19,5 Teile Champagne-Kreide,
28,1 Teile Kaolin;
- c) 25 Teile Wirkstoff
2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylen-äthanol,
1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-
Gemisch (1:1),
8,3 Teile Natriumaluminiumsilikat,
16,5 Teile Kieselgur,
46 Teile Kaolin;
- d) 10 Teile Wirkstoff
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten
Fettalkoholsulfaten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
82 Teile Kaolin.

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu

309825/1171

BAD ORIGINAL

Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

Emulgierbare Konzentrate: Zur Herstellung eines a) 10%igen und b) 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 10 Teile Wirkstoff
 3,4 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
 13,4 Teile eines Kombinationsemulgators, bestehend aus
 Fettalkoholpolyglykoläther und Alkylarylsulfonat-
 Calcium-Salz,
 40 Teile Dimethylformamid,
 43,2 Teile Xylol;
- b) 25 Teile Wirkstoffsäureester,
 2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,
 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpoly-
 glykoläther-Gemisches,
 5 Teile Dimethylformamid,
 57,5 Teile Xylol.

Aus diesen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

Sprühmittel: Zur Herstellung eines 5 %igen Sprühmittels werden die folgenden Bestandteile verwendet:

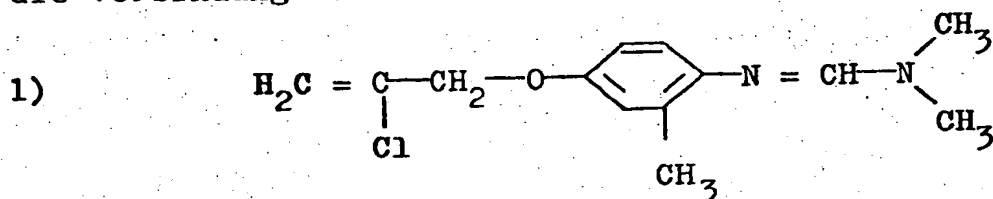
- a) 5 Teile Wirkstoff,
 1 Teil Epichlorhydrin,
 94 Teile Benzin (Siedegrenzen 160°-190°C);

2259221

Beispiel 1

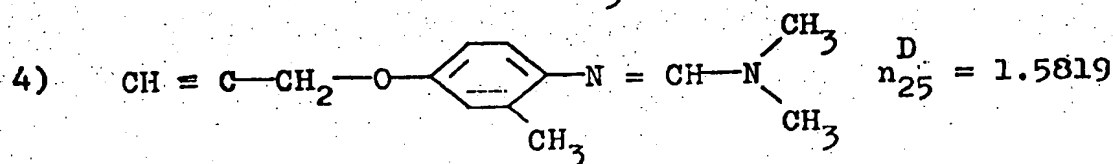
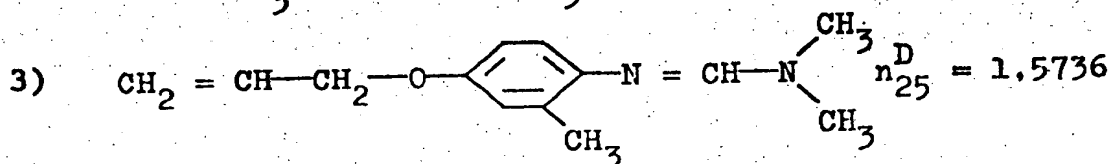
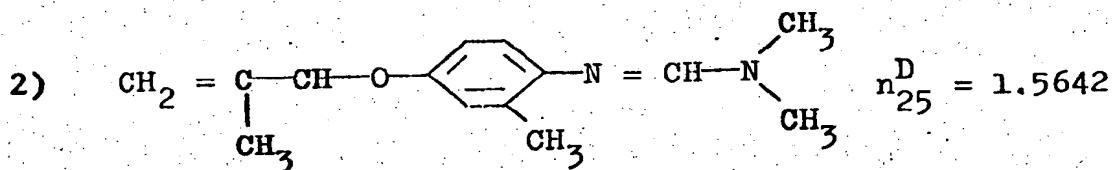
N-(2-Methyl-4-2'-chlorallyloxyphenyl)-N',N'-dimethyl-formamidin

Zu einem Gemisch von 53,5 g N-(2-Methyl-4-hydroxyphenyl)-N'-N'-dimethylformamidin, 20 g pulverisiertem Kaliumhydroxid und 300 ml trockenem Dimethylsulfoxid werden unter Rühren und bei 10 - 15°C tropfenweise 30,5 ml 2,3-Dichlorpropen zugesetzt. Anschliessend wird das Gemisch bei Raumtemperatur während 12 Stunden weiter gerührt, auf Eiswasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Nach dem Eindampfen der über Natriumsulfat getrockneten Benzollösung und der Vakuumdestillation des Rückstandes erhält man die Verbindung der Formel



mit einem Siedepunkt von 125 - 130°C/0,02 Torr.

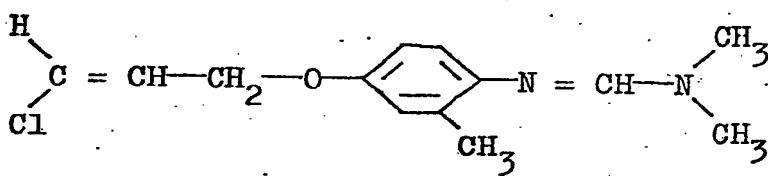
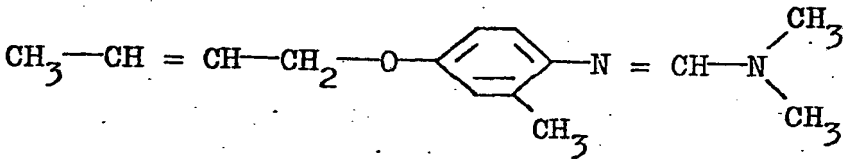
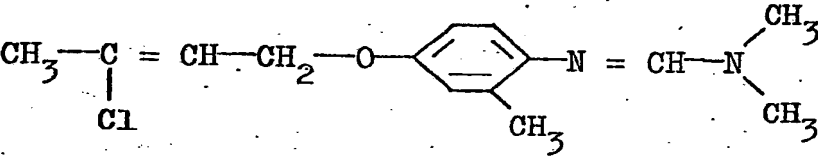
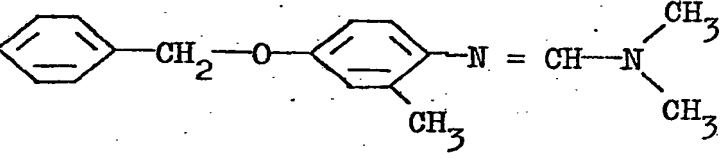
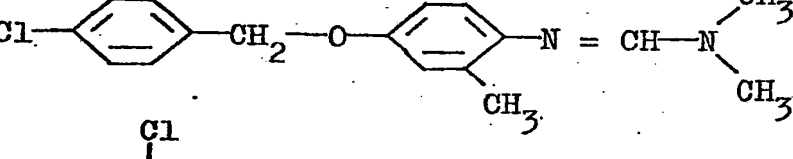
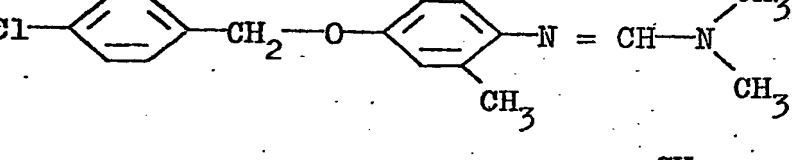
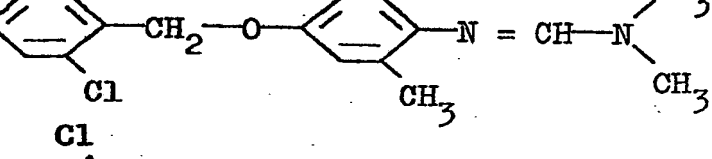
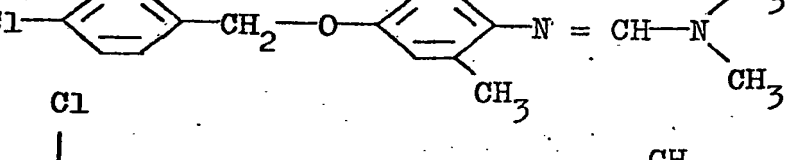
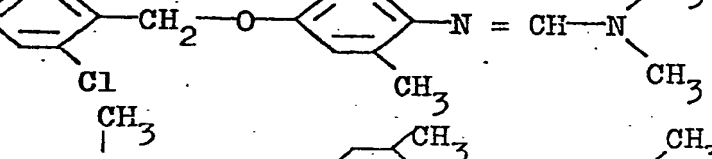
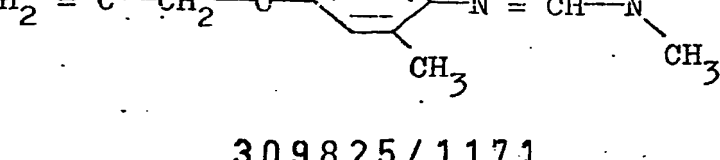
Auf analoge Weise werden auch die folgenden Verbindungen hergestellt:



BAD ORIGINAL

309825/1171

2259221

- 5)  $n_{25}^D = 1,5781$
- 6)  $n_{25}^D = 1,5669$
- 7)  $n_{25}^D = 1,5750$
- 8)  $n_{25}^D = 1,6003$
- 9)  Smp. 67-67.5°C
- 10)  Smp. 49-50°C
- 11)  $n_{25}^D = 1,6049$
- 12)  Smp. 70-71°C
- 13)  Smp. 84-85°C
- 14)  $n_{25}^D = 1,5469$

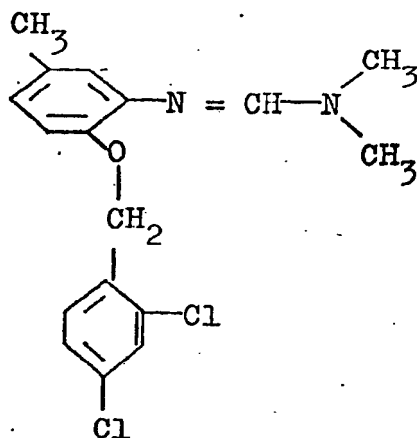
2259221

- 15) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5551$
- 16) $\text{CH} \equiv \text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5616$
- 17) $\text{CH}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5615$
- 18) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5597$
- 19) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5507$
- 20) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5551$
- 21) $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Smp. 54-55°C
- 22) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_{25}^D = 1.5589$
- 23) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Smp. 62-63°C

309825/1171

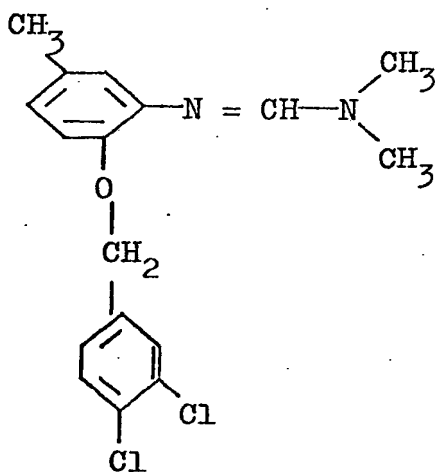
2259221

24)



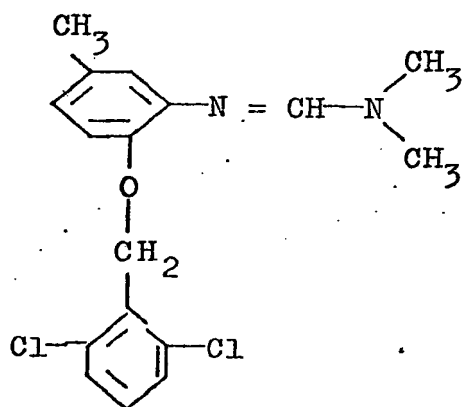
Smp. 55-56°C

25)



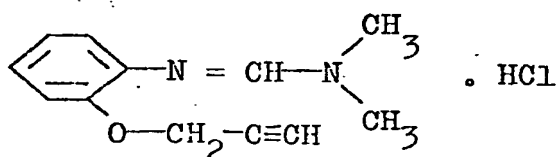
Smp. 76-77°C

26)



$n_{25}^D = 1.6023$

27)

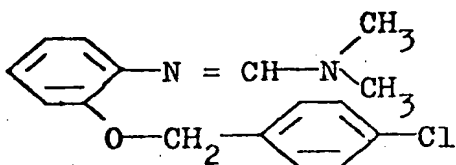


Smp. 182-183°C

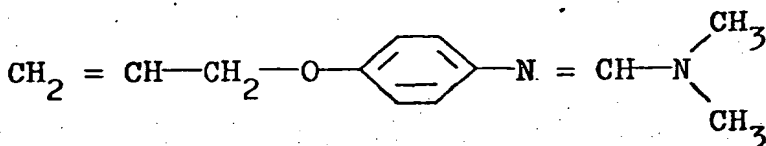
2259221

$$n_{25}^D = 1.6018$$

28)



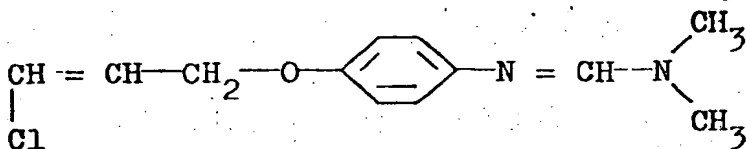
29)



$$n_{25}^D = 1.5799$$

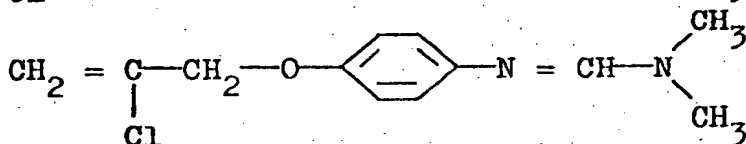
Smp. vom H_2SO_4 -
Salz = 162-163°C

30)



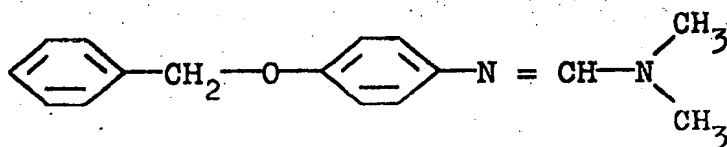
$$n_{25}^D = 1.5902$$

31)



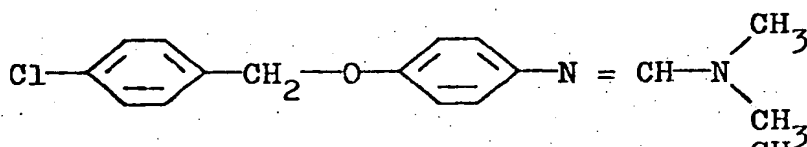
Smp. 48-49°C

32)



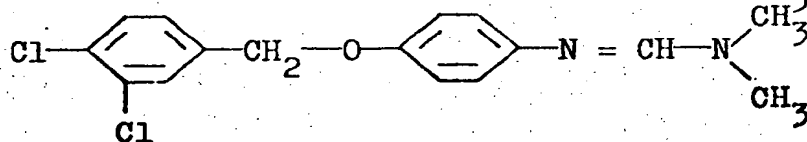
Smp. 85-87°C

33)



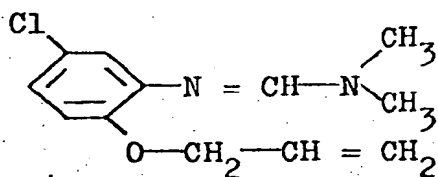
Smp. 120-121°C

34)



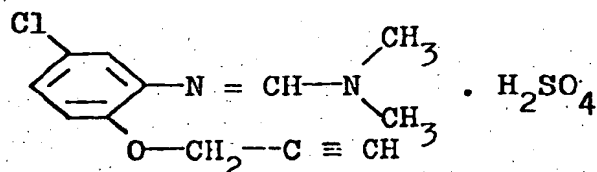
Smp. 121-122°C

35)



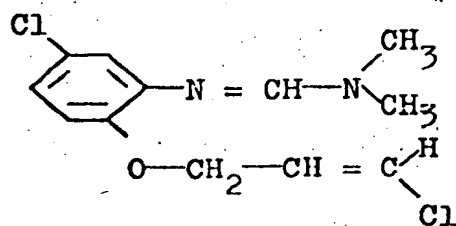
Smp. vom H_2SO_4 -
Salz 158-159°C

36)



Smp. 159-160°C

37)

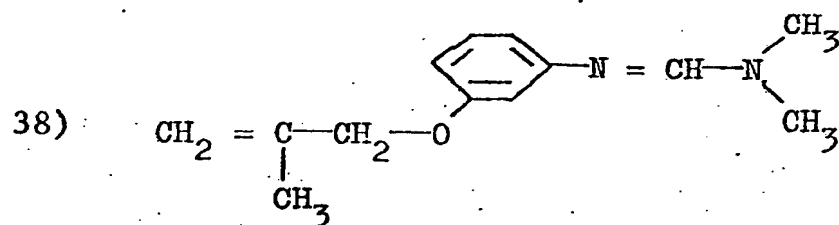


$$n_{25}^D = 1.5933$$

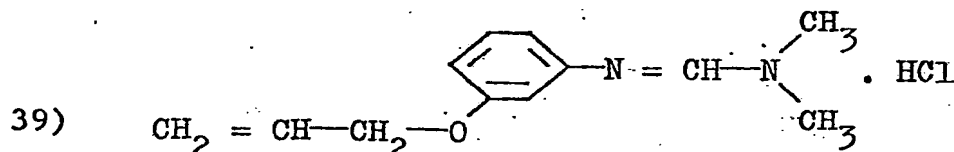
309825/1171

2259221

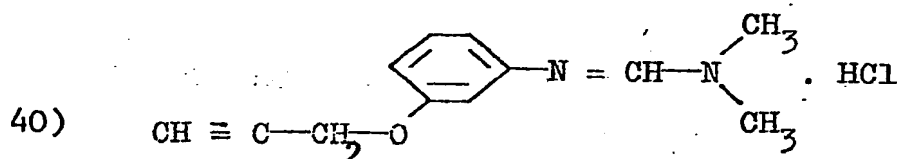
6113



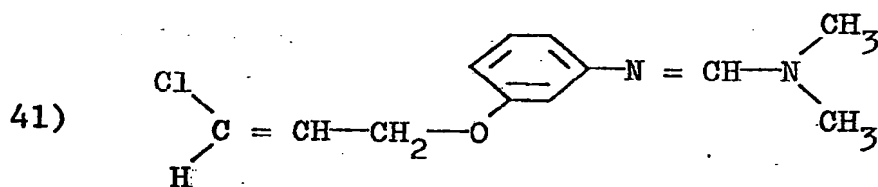
$$n_{25}^D = 1.5735$$



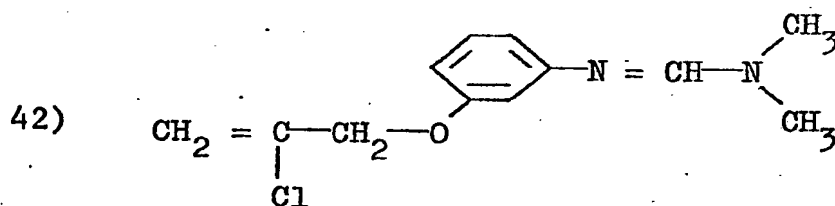
$$\text{Smp. } 159-160^\circ\text{C}$$



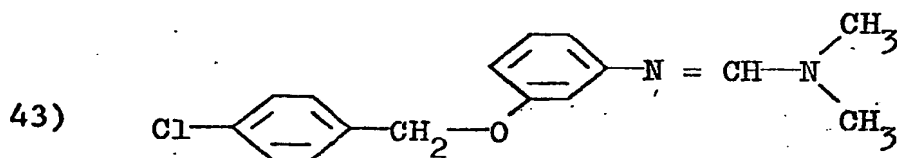
$$\text{Smp. } 182-183^\circ\text{C}$$



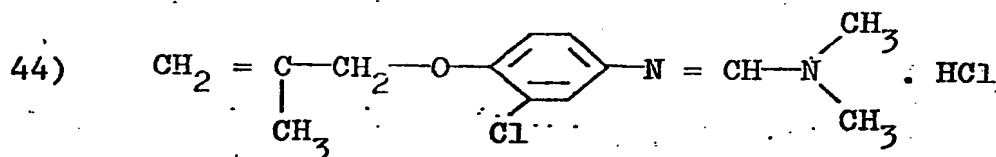
$$n_{25}^D = 1.5922$$



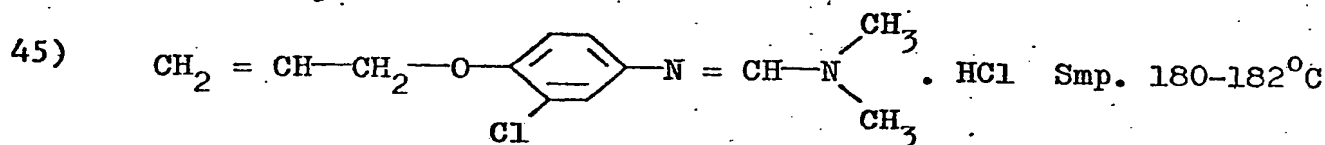
$$\text{Smp. } 38-39^\circ\text{C}$$



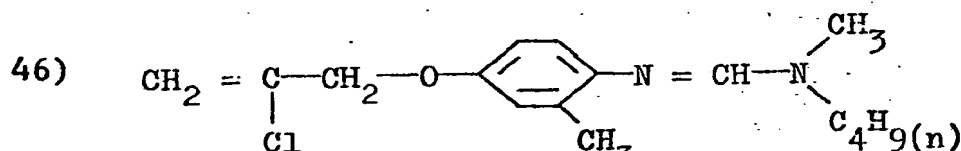
$$\text{Smp. } 90 - 91^\circ\text{C}$$



$$\text{Smp. } 192-195^\circ\text{C}$$



$$\text{Smp. } 180-182^\circ\text{C}$$



$$n_{25}^D = 1.5552$$

309825/1171

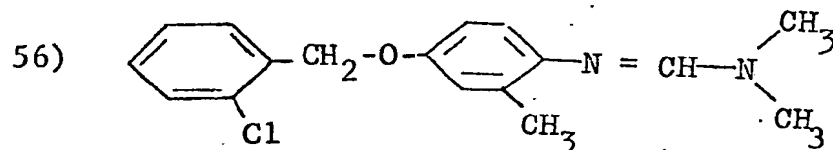
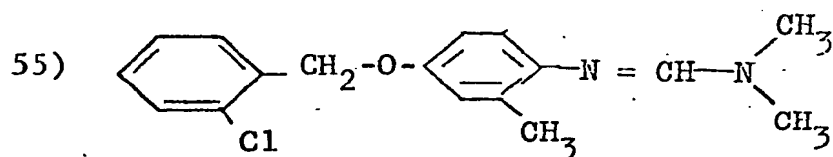
2259221

- 47) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ Oel
- 48) $\text{ClCH} = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ $n_D^{23} = 1.5599$
- 49) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl}) = \text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ $n_D^{23} = 1.5536$
- 50) $\text{CH} = \text{C}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ semikristallin
- 51) $\text{CH} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{CH}_3)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Tosylat
Smp. 179-180°
- 52) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{isoC}_3\text{H}_7)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dunkles Oel
- 53) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{isoC}_3\text{H}_7)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $n_D^{24} = 1.5592$
- 54) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N} = \text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ Smp. 135-136°

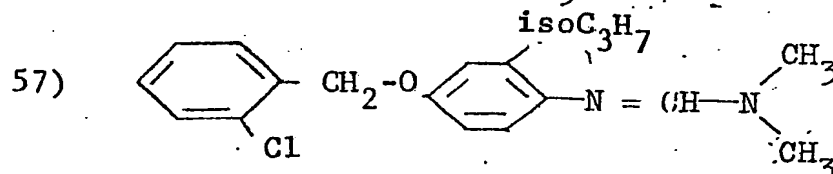
309825/1171

2259221

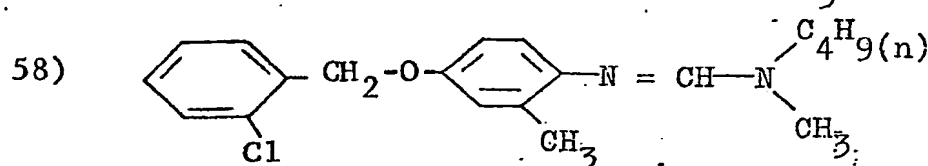
.HCl Smp. 199-200°



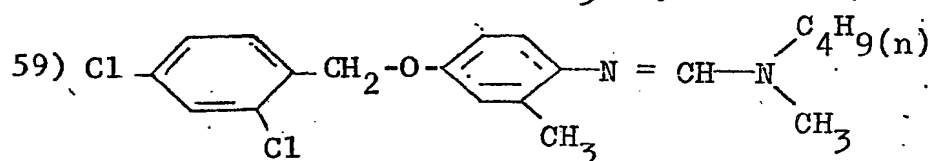
$$n_D^{24} = 1.5992$$



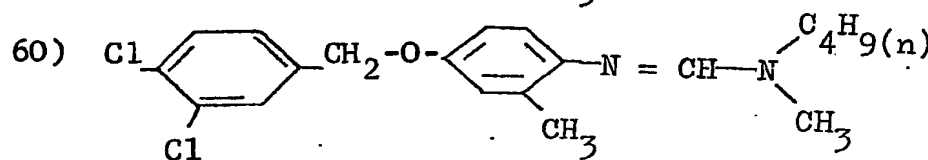
$$n_D^{24} = 1.5872$$



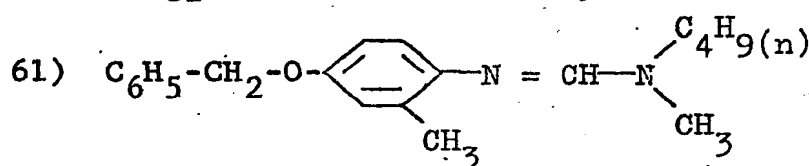
$$n_D^{24} = 1.5827$$



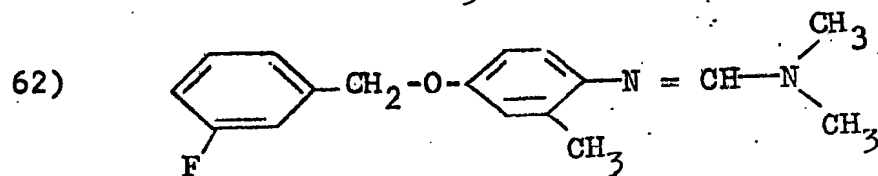
$$n_D^{24} = 1.5889$$



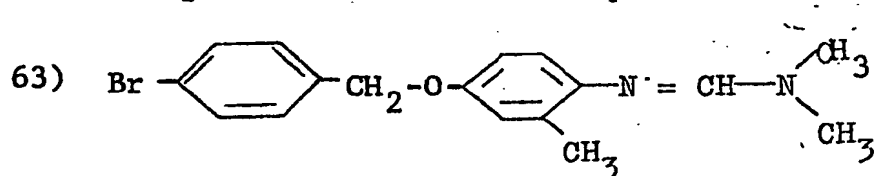
$$n_D^{23} = 1.5885$$



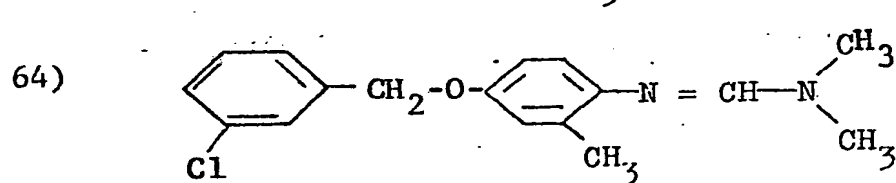
$$n_D^{23} = 1.5798$$



$$n_D^{23} = 1.5907$$



Smp. 72-73°

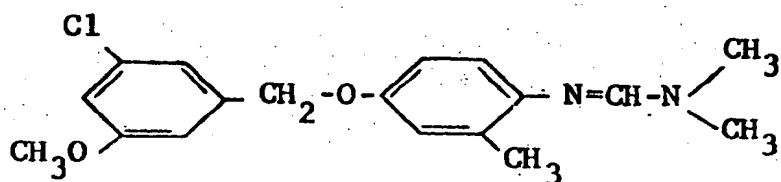


$$n_D^{23} = 1.6059$$

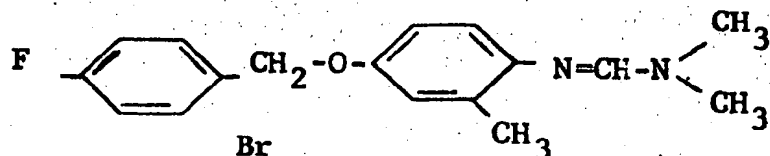
2259221

$n_D^{23} = 1.5978$

65)

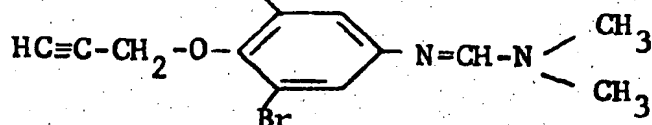


66)



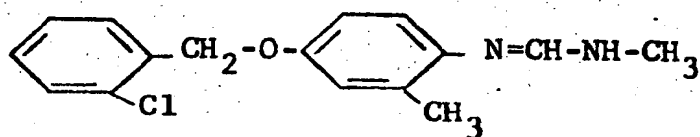
Smp. 62-64°

67)



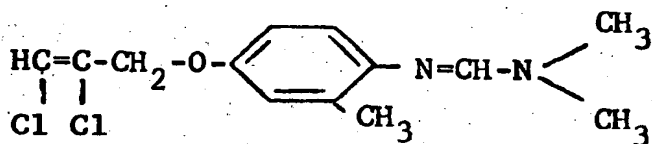
Smp. 60-61°

68)



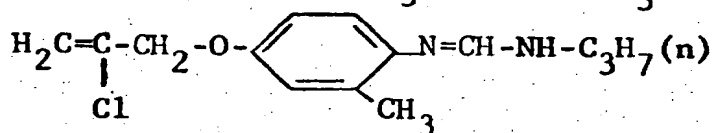
Smp. 81-82°

69)



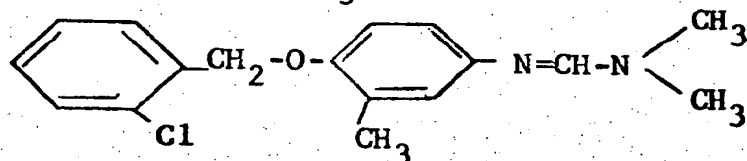
dunkles Oel

70)



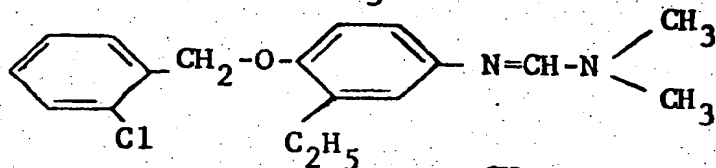
Smp. 119-120°

71)



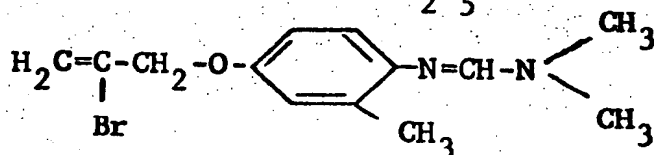
Smp. 65-66°

72)



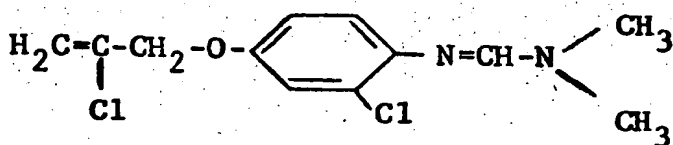
Oel

73)



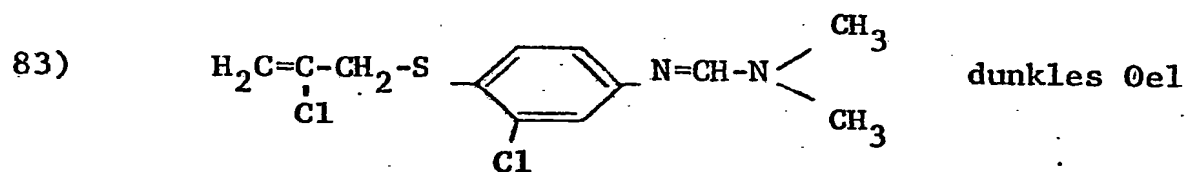
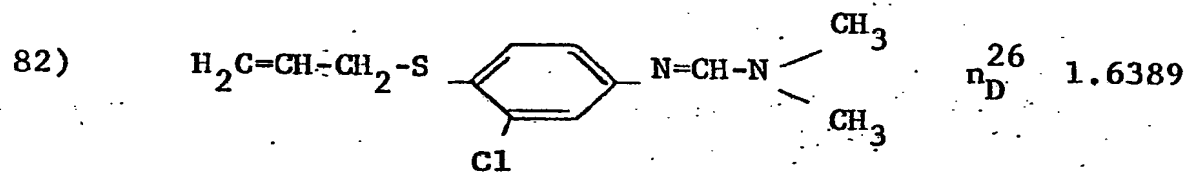
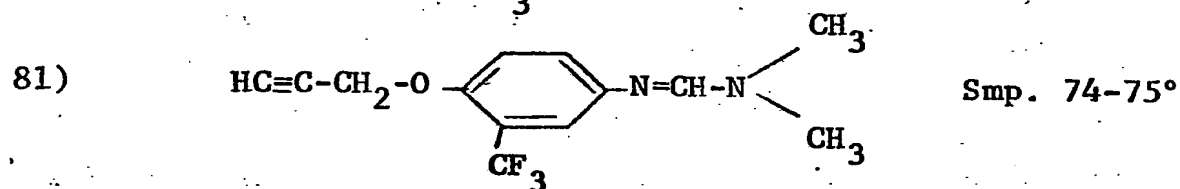
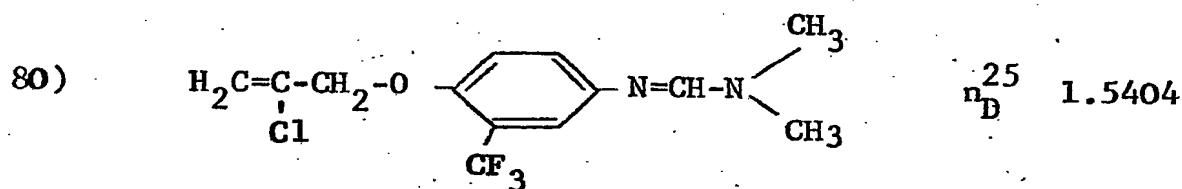
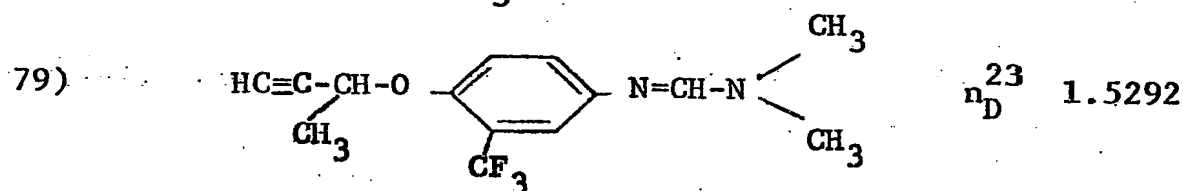
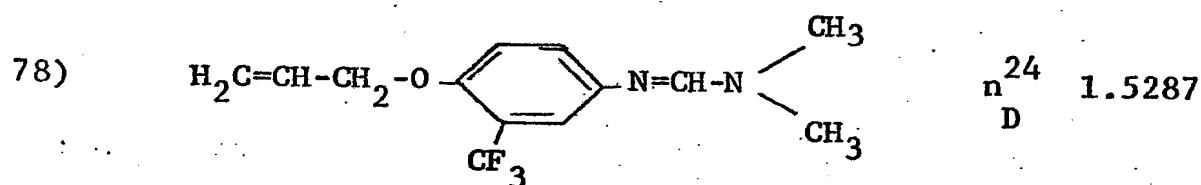
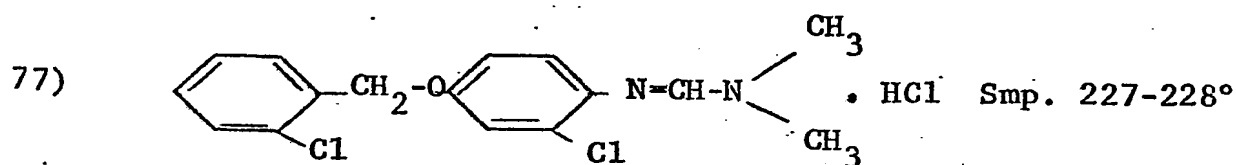
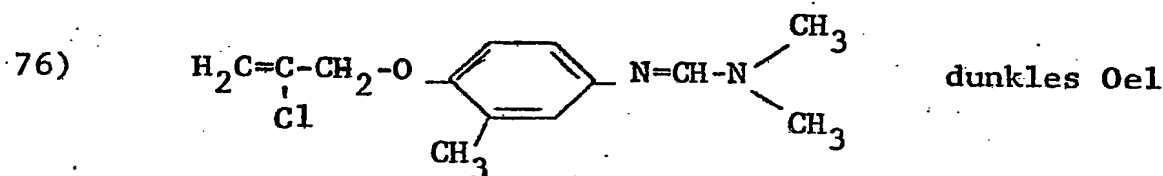
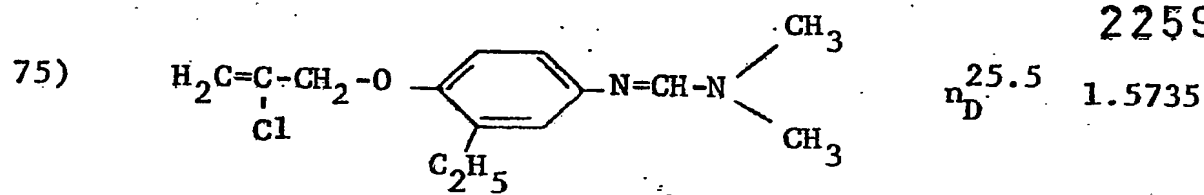
$n_D^{23} = 1.5912$

74)

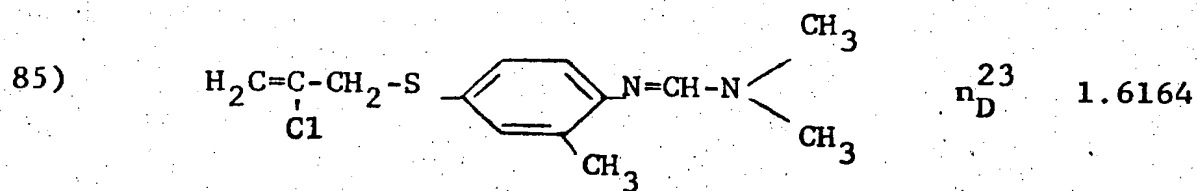
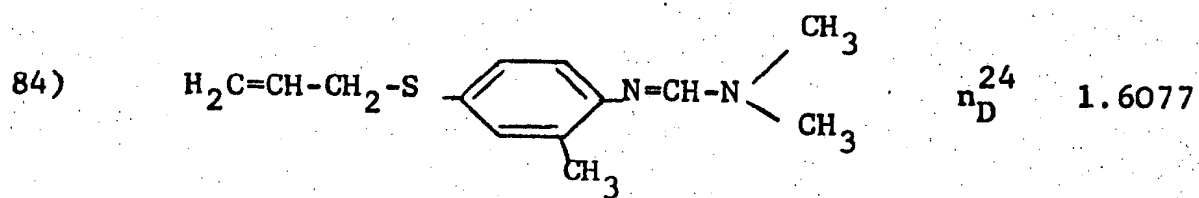


Sdp. 137°/0.05

2259221



2259221



309825/1171

2259221

Beispiel 2

Herbizide Wirkung bei Applikation vor dem Auflaufen
der Pflanzen (preemergence-Applikation)

Methode:

Der Wirkstoff wird als 10 %iges Pulverkonzentrat in einer Konzentration von umgerechnet 2,1 und 0.5 kg AS/ha in Tontöpfe mit Gartenerde eingearbeitet. In die vorbereitete Erde werden Nutzpflanzen und Unkräuter eingesät.

Die Schalen werden dann im Gewächshaus bei 22-25°C und 50 bis 70 % relativer Luftfeuchtigkeit unter Tageslicht gehalten. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 20 Tagen. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Zusammensetzung des Pulverkonzentrates:

10 Teile Wirkstoff, 0,6 Teile Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz, 1 Teil Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat (3 : 2 : 1), 10 Teile Natrium-Aluminium-Silikat, 78,4 Teile Kaolin.

2259221

Verb. Nr.	kg AS/ha	Hafer	Weizen	Mais	Sorghum	Rets	Soja	Baumwolle	Zuckerruben	Galium	Chrysanthemum	Amaranthus	Echinochloa	Setaria	Digitaria	Alopecurus	Lolium
1	2 1 0.5	7 8 9	7 8 9	- - -	7 7 9	9 9 9	- 8 9	7 8 9	- - -	2 2 2	1 2 3	1 1 1	1 1 1	1 2 3	1 1 2	2 3 3	- - -
54	2 1 0.5	- - -	6 7 8	- - -	- - -	- - -	7 8 9	9 9 9	8 9 9	2 3 3	- - -	1 1 1	1 1 2	1 1 3	1 1 2	1 1 3	1 2 3
11	2 1 0.5	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	8 9 9	9 9 9	- - -	2 2 3	1 1 2	1 1 1	- - -	1 1 1	1 1 1	2 2 3	1 1 2
55	2 1 0.5	- - -	7 8 9	7 7 8	9 9 9	- - -	7 8 9	9 9 9	8 9 9	2 3 3	1 1 4	1 1 1	1 1 1	2 2 4	1 1 1	- - -	- - -
7	2 1 0.5	7 7 8	7 8 8	- - -	- - -	8 8 9	7 8 9	9 9 9	7 8 9	- - -	2 2 2	1 1 1	2 3 3	- - -	1 2 3	2 2 3	- - -

9 = Pflanze ungeschädigt

1 = Pflanze abgestorben

8-2 = Zwischenstufen der Schädigung

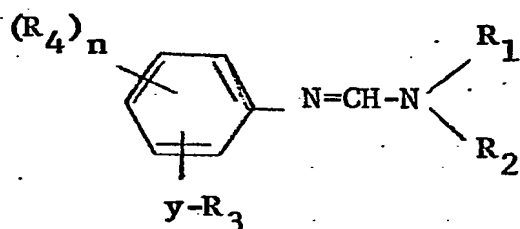
- = nicht geprüft

309825/1171

2259221

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel enthaltend als Wirkstoffe Phenylformamidine der Formel



oder ihre Additionssalze mit anorganischen oder organischen Säuren, worin

y Sauerstoff oder Schwefel ist,

R₁ einen Alkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt,

R₂ Wasserstoff oder einen Alkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen bedeutet,

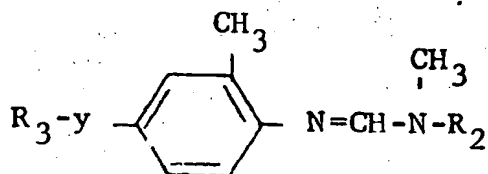
R₃ einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Chlor- oder Bromatome substituierten Alkenylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkynylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest darstellt, der unsubstituiert ist oder einen oder mehrere der Substituenten Halogen, Alkyl mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit maximal 4 Kohlenstoffatomen enthält,

R₄ einen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest, ein Halogenatom oder die CF₃-Gruppe bedeutet, und

n die Zahl 0, 1 oder 2 ist, zusammen mit geeigneten Trägermaterialien und/oder Streckmitteln und/oder herbiziden Wirkstoffen.

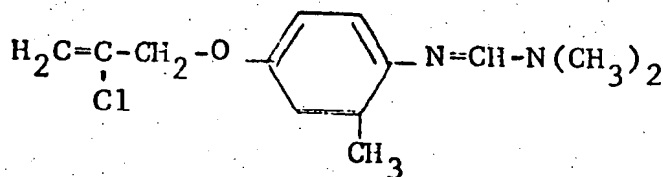
2259221

2. Mittel gemäss Patentanspruch 1, enthaltend als Wirkstoff Phenylformamidine der Formel



oder ihre Additionssalze, worin y Sauerstoff oder Schwefel ist, R₂ Wasserstoff oder einen Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Iso-propyl- oder n-Butylrest bedeutet und R₃ einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Chloratome substituierten Alkenylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest darstellt, der unsubstituiert oder durch Chlor und/oder Methyl substituiert ist.

3. Mittel gemäss Patentanspruch 1, enthaltend als Wirkstoff N-[2-Methyl-4-(β-chlorallyloxy)-phenyl]-N',N'-dimethylformamidin der Formel



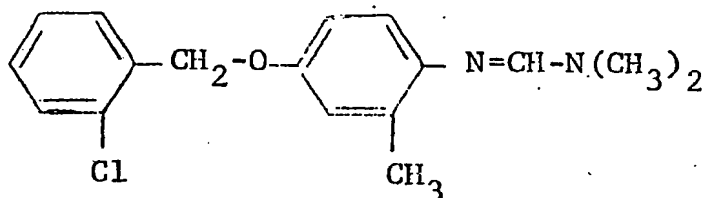
oder eines seiner Additionssalze.

4. Mittel gemäss Patentanspruch 3, enthaltend als Additions-salz das Hydrochlorid, das Sulfat oder das Tosylat.

5. Mittel gemäss Patentanspruch 1, enthaltend als Wirkstoff N-[2-Methyl-4-(o-chlorbenzyloxy)-phenyl]-N',N'-dimethylformamidin der Formel

BAD ORIGINAL

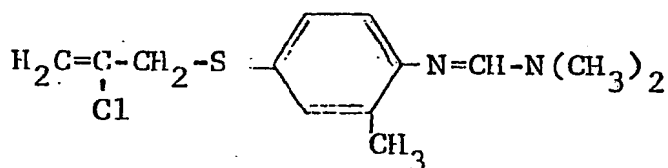
2259221



oder eines seiner Additionssalze.

6. Mittel gemäss Patentanspruch 4, enthaltend als Additionssalze das Hydrochlorid, das Sulfat oder das Tosylat.

7. Mittel gemäss Patentanspruch 1, enthaltend als Wirkstoff N-[2-Methyl-4-(β-chlorallylthio)-phenyl-N',N'-dimethylformamidin der Formel.



oder eines seiner Additionssalze.

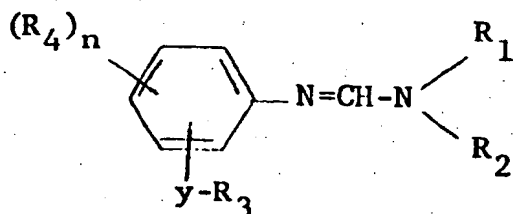
8. Mittel gemäss Patentanspruch 7, enthaltend als Additionssalze das Hydrochlorid, das Sulfat oder das Tosylat.

9. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Wirkstoffe zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums.

10. Verwendung gemäss Patentanspruch 9 als selektive Herbizide.

2259221

11. Phenylformamidine der Formel



oder ihre Additionssalze mit anorganischen oder organischen Säuren, worin

y Sauerstoff oder Schwefel ist,

R_1 einen Alkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen darstellt,

R_2 Wasserstoff oder einen Alkylrest mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen bedeutet,

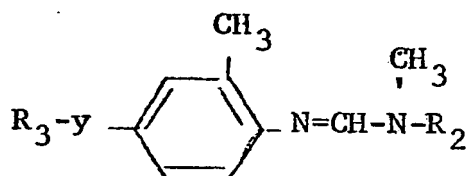
R_3 einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Chlor- oder Bromatome substituierten Alkenylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkynylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest darstellt, der unsubstituiert ist oder einen oder mehrere der Substituenten Halogen, Alkyl mit maximal 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit maximal 4 Kohlenstoffatomen enthält,

R_4 einen höchstens 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest, ein Halogenatom oder die CF_3 -Gruppe bedeutet,

n die Zahl 0, 1 oder 2 ist.

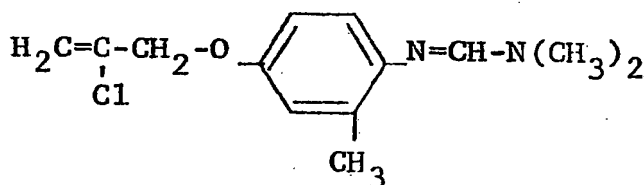
2259221

12. Phenylformamidine gemäss Anspruch 11 der Formel



oder ihre Additionssalze, worin y Sauerstoff oder Schwefel ist, R₂ Wasserstoff oder einen Methyl-, Aethyl-, n-Propyl, Isopropyl- oder n-Butylrest bedeutet und R₃ einen gegebenenfalls durch ein oder zwei Chloratome substituierten Alkenylrest mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest darstellt, der unsubstituiert oder durch Chlor und/oder Methyl substituiert ist.

13. Die Verbindung N-[2-Methyl-4-(β-chlorallyloxy)-phenyl]-N',N'-dimethylformamidin der Formel

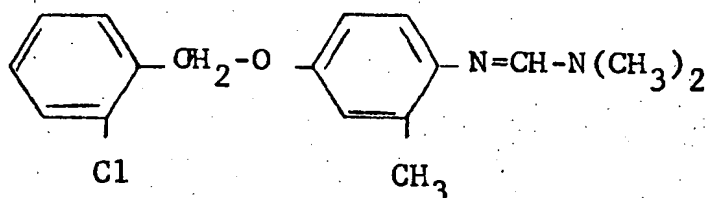


oder eines seiner Additionssalze, gemäss Anspruch 11.

14. Die Verbindung gemäss Anspruch 13 als Hydrochlorid, Sulfat oder Tosylat.

15. Die Verbindung N-[2-Methyl-4-(o-Chlorbenzyloxy)-phenyl]-N',N'-dimethylformamidin der Formel

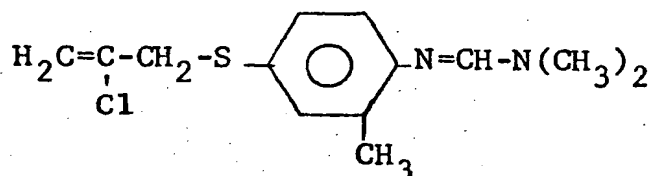
2259221



oder eines seiner Additionssalze.

16. Die Verbindung gemäss Anspruch 15 als Hydrochlorid, Sulfat oder Tosylat.

17. Die Verbindung N-[2-Methyl-4-(β-chlorallylthio)-phenyl-N',N'-dimethylformamidin der Formel



oder eines seiner Additionssalze.

18. Die Verbindung gemäss Anspruch 17 als Hydrochlorid, Sulfat oder Tosylat.

FO 3.35/Pk/nr
13.11.72

309825/1171

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)